

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-342224

(43)公開日 平成6年(1994)12月13日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08
9/087

G O 3 G 9/ 08 3 7 2
3 6 5
3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-130665

(22)出願日 平成5年(1993)6月1日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 長瀬 達也

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72) 発明者 秋本 国夫

東京都八王子市石川町2970番地㊦二力株式
会社内

(72)発明者 内田 剛

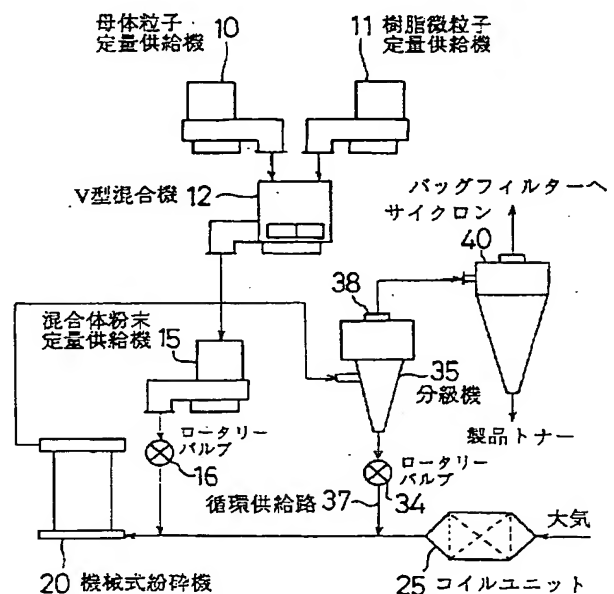
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(54) 【発明の名称】 トナー粒子

(57) 【要約】

【目的】 トナー粒子表面に表面改質用の樹脂微粒子及び離型剤を極めて適正な量で存在させることにより、低温定着性、耐ブロッキング性、耐オフセット性、耐トナーフィルミング性、現像性にすぐれていて高耐久性であり、像形成時画像流れ等を発生せず良質の画像が安定して得られるトナー粒子を提供する。

【構成】 結着樹脂、着色剤及び離型剤等を含有する母体粒子に表面改質用の樹脂微粒子を機械的衝撃により固着させたトナーであって、該トナー粒子表面に存在する樹脂微粒子及び離型剤の量をX線照射による光電子分光により表面分析を行ない、トナー表面における前記微粒子及び離型剤の存在量（個数％）の適正な範囲を設定した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有する母体粒子に樹脂微粒子を機械的衝撃力により固着してなるトナー粒子において、該トナー粒子表面の樹脂微粒子の存在量を個数% x とし、離型剤の存在量を個数% y としたとき、 $20\% < x < 35\%$ でかつ $20\% < y < 40\%$ の条件を満たすことを特徴とするトナー粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電印刷、10 静電記録等に適用されるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に電子写真等においては、光導電性感光体よりなる像担持体上に帯電・露光により静電潜像を形成し、該潜像を、結着樹脂中に着色剤等を含有させたトナー粒子を含む現像剤により現像し、得られたトナー像を転写材に転写、定着する工程を繰り返して像形成が行なわれる。

【0003】 前記トナー像を定着する方法としては、ヒーターによりトナーを非接触の状態で加熱熔融して定着20 する方法、有機溶剤によりトナーを溶解して定着する方法、トナーを加圧して定着する方法、加熱ローラをトナーに接触させて定着する熱ローラ定着法等が知られているが、熱効率が高く高速定着が可能な熱ローラ定着法が好ましい。

【0004】 前記熱ローラ定着法においては、(イ) 定着可能温度に到達までのウォームアップタイムが短いこと、(ロ) 比較的低温で十分定着が得られること、

(ハ) トナーが熱ローラへ転移し、転移したトナーが画像を汚染するオフセット現象を生じないこと、(ニ) 保存中トナーの凝集を生じないこと、(ホ) トナーの流動30 性が良好で現像性が優れていること及び(ヘ) トナーが像担持体又はキャリア等に付着するフイルミング現象を生じないこと等の諸特性が要請される。

【0005】 そこでこのような要請に対応すべく、例えば(1) 特開平1-163755号公報には、結着樹脂として、結晶性ポリエステルに重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) が3.5以上のイオン架橋された無定形ビニル重合体を化学的に結合してなるものであって、低分子量域と高分子量域にそれぞれ分布の山を有するブロック40 又はグラフト共重合体を用いてトナー粒子を得る方法が提案されている。

【0006】 他方トナー粒子の表面に、小粒径の改質用微粒子を固着させ、トナー粒子の特性を改善する提案がなされている。

【0007】 例えば(2) 特開昭63-131149号公報には熱定着性母体粒子表面に、前記母体粒子よりも高軟化点で、かつ平均粒径 $0.1\mu m$ 以上で前記母体粒子の1/4以下の平均粒径を有する樹脂微粒子を好ましくは40~100%の被覆率で埋設してトナー粒子を得る方法が提案されて50

いる。

【0008】 又(3) 特開昭63-244055号公報には、結着樹脂と着色剤を含有する母体粒子に、該母体粒子との粒径化が0.2以下の合金、金属酸化物、無機若しくは有機半導体、炭素、セラミック等の制電性粒子を機械的衝撃により被覆率0.2~50%で固定化してトナー粒子を得る方法が提案されている。

【0009】 さらに又(4) 特開平1-196070号公報には、結着樹脂を含有する正帯電性母体粒子に負帯電性の樹脂微粒子を機械的衝撃力により(例えば固着率96%)固着、埋設してトナー粒子を得る方法が提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら前記

(1) の公報記載の技術では前記トナー粒子に要請される(イ)~(ヘ)の各項の全てを満足することができず、特に結晶性ポリエステルがトナー成分として含有されているため、像担持体及びキャリア等にトナーフイルミングを生じ易く、又そのためクリーニング不良、現像剤の搬送不良、摩擦帯電不良を生じ、結果的に画像濃度ムラ、画像カスレ、カブリ、高温高湿下で画像流れ等の画像不良を発生するという問題がある。

【0011】 又前記(2)~(4)の各号公報に記載される母体粒子に改質用樹脂微粒子を固着させてトナー粒子の表面改質を行なう技術は、前記トナー粒子に要請される(イ)~(ヘ)の各項の一層の改良を計るために提案されたものである。

【0012】 ところで一般にトナー粒子の特性はその表面に存在するトナー粒子を構成する材料の種類及びその量により著しく影響を受けることが知られている。特にトナー粒子に高速で多数回の像形成に耐えうる高耐久性が要請されている現状では、トナー粒子の特性を改良する目的で加えられる添加剤及び改質用樹脂微粒子等がトナー粒子表面にどれだけ安定に存在しているかを確認することは極めて重要な課題である。

【0013】 しかしながら前記(2)~(4)の各号公報ではいずれでもトナー粒子表面に存在する添加剤の量の確認がなされていない。又トナー粒子表面に機械的衝撃により付着される改質用樹脂微粒子の被覆率が製造時の母体粒子と樹脂微粒子の混合量から算出されているため、トナー粒子表面に前記樹脂微粒子がどれだけ安定に存在しているかが全く不明である。

【0014】 なお前記(4)の公報記載のトナー粒子には主としてポリ弗化ビニリデン、ポリ四弗化エチレン等の硬質弗素系樹脂微粒子を埋設するようにしているが、これらは母体粒子に安定に固着されにくいものであり、仕上りトナー粒子の表面には単に付着しているだけで、現像中トナー粒子から離脱してしまうなど樹脂微粒子の材料の選択にも問題がある。

【0015】 本発明者等は鋭意検討の結果、製造された

3

トナー粒子の表面に安定に実在する樹脂微粒子の量及び離型剤等の添加剤の量の適正な範囲をその測定手段により設定し、トナー粒子を前記適正な範囲に納まるように製造することにより、高速で長期に亘る繰り返しの使用に耐えうる高耐久性、高性能のトナー粒子が得られることを見出し、本発明を完成したのである。

【0016】本発明は以上の事情に基づいて提案されたものであってその目的とするところは、低温定着性、耐ブロッキング性、耐オフセット性、耐トナーフィルミング性、現像性、クリーニング性等に優れていて、かつ高温高湿下での画像流れを生ぜず高耐久性であるトナー粒子を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】前記の目的は少なくとも結着樹脂と着色剤と離型剤とを含有する母体粒子に樹脂微粒子を機械的衝撃力により固着してなるトナー粒子において、該トナー粒子表面の樹脂微粒子の存在量を個数% x とし、離型剤の存在量を個数% y としたとき、 $20\% < x < 35\%$ でかつ $20\% < y < 40\%$ の条件を満足するトナー粒子により達成される。

【0018】本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤、離型剤及び必要に応じてその他の添加剤を含有する母体粒子にトナー粒子表面の特性改良用の樹脂微粒子を機械的衝撃により固着させてなるトナー粒子において、前記樹脂微粒子、離型剤その他必要に応じて加えられる他の添加剤のトナー粒子表面における適正な存在量の範囲を下記測定法に基き、個数%で規定した点に特徴がある。

【0019】本発明においてトナー表面上の各成分の個数%で表わされる存在量は、E S C A1000(島津製作所製)を用いて測定されたものであり、X線(Mg K α)出力10.0KV、20.0mAでトナーをサンプル皿(深さ2mm 直径1cm)に擦り切りで入れ、表面成分の定量計算には炭素: C1s、酸素: O1s、窒素: N1s、硫黄: S2p、鉄: Fe 2p $_{3/2}$ 、クロム: Cr 2p $_{3/2}$ 、コバルト: Co 2p $_{3/2}$ 等のピークを使用し、ピーク面積からそれぞれの量を求めた。これらのピーク面積を使用し、各元素による強度補正として感度係数による補正を行い強度比とした。さらに各成分の表面存在量は樹脂、着色剤、離型剤、磁性体等の各成分に固有な元素をマーキング物質として元素強度比から規定した。トナー粒子表面上の樹脂微粒子の存在率はE S C Aによる表面分析から樹脂微粒子中に残存している過硫酸塩系触媒やスルホン酸基を有する官能性モノマーの硫黄元素、アゾ系触媒の窒素元素等をマーキング物質として(トナー粒子表面の硫黄または窒素存在量) / (樹脂微粒子表面上の硫黄または窒素存在量) $\times 100$ (%)で算出することができる。(但し、母体粒子に硫黄または窒素成分を含まない場合)。またトナー粒子表面上の離型剤の存在量は離型剤の効果を十分に発揮させる観点から20%から40%の範囲が好ましい。トナー粒子表面上の離型剤の存在量はトナーを構成する他の

4

成分である樹脂成分、着色剤、荷電制御剤、磁性体等の各成分に含まれる固有の元素、例えば炭素元素、酸素元素、窒素元素、鉄元素、クロム元素、コバルト元素等をマーキング物質としてトナー上の各成分の存在量をパラメーターとし各元素存在量ごとに連立方程式をたて算出する事が出来る。

【0020】以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】本発明のトナー粒子では樹脂微粒子がトナー表面で変形を受け強固に固定化されているので、未転写トナーを繰り返し使用する機構を有する現像器内においてもトナー表面から樹脂微粒子が脱落することなく繰り返しの使用に耐え得る。樹脂微粒子の母体粒子表面上の存在量(個数% x)が20%未満の場合、母体粒子表面の樹脂微粒子による被覆量が少なく、耐ブロッキング性・クリーニング性が悪化し、また高温高湿下での画像流れが発生する。一方、該表面存在量(個数% x)が35%を超えると、樹脂微粒子のガラス転移点がトナー粒子よりも高いために生ずる定着不良(アンダーオフセット)が発生する。更に離型剤の母体粒子表面上の存在量(個数% y)が20%未満の場合はアンダーオフセットが発生し、一方、該表面存在量(個数% y)が40%を超えると、帯電不良に基づく画像ムラや離型剤の現像スリーブへのフィルミングが発生し画質の低下を引き起こす。

【0022】本発明に用いる樹脂微粒子は、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等からなり、特にビニル系樹脂が好ましく、具体的にはポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単独重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル-アクリル酸ブチル共重合体等の2元系、3元系、さらには4元系樹脂を好ましく用いることができる。この様なビニル系樹脂を得るためには、次の様な製造方法を適用することができる。

【0023】(ア)乳化重合法や乳化剤を含まないソープフリー乳化重合法等を採用してビニル系樹脂を合成するに際して、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムのような過硫酸塩系触媒、またはアゾビスシアノバレリアン酸のようなアゾ系触媒を使用し、触媒切片のアニオン種を利用する方法。

【0024】(イ)乳化重合法や乳化剤を含まないソープフリー乳化重合法等を採用してビニル系樹脂を合成するに際して、アニオン性基であるカルボキシル基やスルホン酸基等を有する官能性モノマーを共重合してアニオ

5

ン種を導入する方法。

【0025】(ウ)上記(ア)および(イ)の方法を併用する方法。

【0026】また本発明に用いる樹脂微粒子のガラス転移点はトナーの耐ブロッキング性を高める観点から55℃以上であることが好ましく、またトナーの定着性を損わない観点から120℃以下であることが好ましい。

【0027】また、樹脂微粒子の一次粒子の粒子径は樹脂微粒子の母体粒子に対する固着性を高める観点から0.02~0.6 μm の範囲が好ましい。一次粒子径が0.02 μm 未満の場合には樹脂微粒子がトナー表面の凹部に入り込みやすく、該トナーの凝集性及びクリーニング性が改善されず、一次粒子径が0.6 μm を超えるとトナーの定着性を悪化させる。

【0028】本発明において樹脂微粒子の一次粒子径とはレーザー回折式粒度分布測定装置「HELOS」(発売元、日本電子社)により測定された体積平均粒子径をさす。

【0029】本発明に用いる母体粒子としては、例えばポリエステル樹脂、スチレン-アクリル酸アルキル系樹脂、スチレン-メタアクリル酸アルキル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリロニトリル樹脂、スチレン-アクリル-ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル-結晶性ポリエステル グラフト樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、フェノール樹脂、キシレン樹脂等が挙げられるが、低温定着性の観点からは樹脂の軟化点は100℃以上130℃以下である事が好ましい。

【0030】本発明において軟化点は、島津製作所製のフローテスター「CFT-500」を用いて、1 cm^3 の試料を昇温速度6℃/分で加熱しながらプランジャーにより20 kg/cm^2 の荷重を与え、直径1 mm 、長さ1 mm のノズルを押し出すようにし、これにより当該フローテスターのプランジャー降下量-温度曲線(軟化流動曲線)を描き、そのS字曲線の高さをhとするとときh/2に対応する温度である。

【0031】トナー母体粒子中にはバインダー樹脂、着色剤、離型剤、その他必要に応じて荷電制御剤、磁性体等の成分が含まれる。添加量は特に限定されないが各々1部から50部が好ましい。

【0032】着色剤としては例えばカーボンブラック、クロムイエロー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、フタロシアニンブルー等を用いることができる。

【0033】荷電制御剤としてはニグロシン系染料、4級アンモニウム塩化合物、アルキルピリジニウム化合物等を用いることができる。

【0034】離型剤としては例えば数平均分子量(該数平均分子量は高温GPCでのポリスチレン分子量換算値を示す)が1500~5000の低分子量ポリエチレン、低分子

6

量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン-ポリプロピレン共重合体等のポリオレフィンワックス、例えばマイクロワックス、フィッシャートロブシュワックス等の高融点パラフィンワックス、例えば脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸高級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル等のエステル系ワックス、アミド系ワックス等を用いることができる。

【0035】磁性体としてはフェライト、マグネタイトをはじめとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施す事により強磁性を示す合金、例えばマンガニー銅-アルミニウム、マンガニー銅-錫等のマンガニーと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる合金等を挙げる事が出来る。

【0036】上記の母体粒子に、上記の樹脂粒子を機械的衝撃力により固着するが、この状態を得るためには通常トナー粉碎工程として熔融混練されたトナー用組成物の粗粉碎工程と、トナー用粗粒子の中間粉碎工程と、微粉碎工程を経て分級工程、微粒子固着工程を設ける事が必要である。しかしこの方法では工程数が多くなり必然的にトナー製造効率が低下する。そこで本発明においては微粒子を固着したトナー粒子を得る方法として、トナー用組成物を熔融混練した後、粗粉碎処理してトナー用粗粒子を得、このトナー用粗粒子を中間粗粉碎処理して体積平均粒子径が10~50 μm であるトナー用中間粒子を得、このトナー用中間粒子と、体積平均粒子径が0.6 μm 以下の樹脂微粒子との混合体粉末を機械式粉碎机によって40~70秒間磨砕処理し、即ちトナー微粉碎工程と微粒子固着化工程を同時に行い、その後に分級工程を有するものである。さらに機械式粉碎机から得られるトナー粒子中に含有される粗大トナー粒子を分離し、この粗大トナー粒子を再度機械式粉碎机に循環供給する工程を有し、磨砕処理工程が連続的に遂行される事が好ましい。

【0037】本発明においては、以上のようにして得られたトナー粒子に、無機微粒子等の外部添加剤を更に添加混合してトナー粒子を構成しても良い。

【0038】無機微粒子としては、例えば親水性シリカ、疎水性シリカ、親水性アルミナ、疎水性アルミナ、チタニア、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等を挙げる事ができる。これらのうち特に疎水性シリカ微粒子が好ましい。

【0039】また感光体として近年、負帯電性の有機感光体が主流となりつつあり、トナーとして正帯電性を有するものが求められている。そこで該疎水性シリカ微粒子の帯電性も正帯電性が求められ、例えばアミノ変性シランカップリング剤、アミノ変性シリコンオイル、ポリシロキサンアンモニウム塩、オルガノポリシロキサンと3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミン変性

7

シリコン化合物により表面処理された疎水性シリカ微粒子を好ましく用いることができる。

【0040】無機微粒子の使用量は、トナー全体の0.01～5重量部の範囲が好ましく、特に0.05～2重量部の範囲が好ましい。

【0041】本発明のトナーは、キャリアと混合して2成分現像剤として用いても良いし、キャリアと混合せずに1成分現像剤として使用しても良い。

【0042】2成分現像剤を構成するキャリアとしては、従来公知のキャリアを使用する事ができ、鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属化合物の粒子に、フッ化ビニリデン-四フッ化エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、ペンタフルオロ-n-プロピルメタクリレート等のフッ素樹脂、シリコン樹脂等を被覆してなるキャリアを好ましく用いる事ができる。かかるキャリアの体積平均粒径は20～200 μm の範囲が好ましく、特に30～150 μm の範囲が好ましい。

結着樹脂；ポリエステル樹脂（軟化点130℃）

着色剤；カーボンブラック

添加剤；アルキレンビス脂肪酸アミド

パラフィンワックス

以上の材料を混合し、これを加熱ロールにより熔融混練し、粉砕処理して体積平均粒径が12 μm のトナー用母体粒子を得た。また別に、体積平均粒子径が0.1 μm 、ガラス転移点が60℃のスチレン-メタルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体から成る樹脂微粒子を得た。

【0048】以下、粉体の摩砕処理工程を示す図1及び機械式粉砕機の構成を示す図2により最終トナーAを得る製法を説明する。前記母体粒子100部を図1に示す定量供給機10から、樹脂微粒子5部を定量供給機11からそれぞれV型混合機12に供給し、十分混合して静電的に均等に混合・付着して成る混合体粉末を得た。この混合体粉末は、定量供給機15及びロータリーバルブ16を介して、図2の機械式粉砕機「クリプトロン」（川崎重工業製）20に供給され、該粉砕機20のローター21の周速を120m/sec、入口26の温度を50℃、ローター21とライナー22との間隙Gの大きさを1.2mmに設定し、ローター内での滞留時間を50秒として粉砕した結果、出口28から体積平均粒径8.0 μm の母体粒子の表面に樹脂微粒子が固着されてなるトナー粉末が得られた。このトナー粉末は分級機35に給送されて微粉側トナー粒子と粗粉側トナー粒子に分離され、この粗粉側トナー粒子はロータリーバルブ34及び循環供給路37を介して再び機械式粉砕機20に供給された。一方分級機35から得られた微粉側トナー粒子は出

結着樹脂；スチレンアクリル-結晶性ポリエステルグラフト樹脂

（軟化点115℃）

着色剤；カーボンブラック

添加剤；アルキレンビス脂肪酸アミド

8

【0043】本発明のトナーを定着する方法は従来公知のいづれでもよいが、これらのうちフッ素樹脂被覆熱ローラーを用いた熱ローラー定着方式を用いることが好ましい。

【0044】熱ローラーの被覆層を構成するフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）等を好ましく用いる事ができる。

【0045】本発明において、ガラス転移点は示差走査熱量測定法（DSC）に従って、例えば「DSC-7」（パーキンエルマー社製）によって測定されたものであり、具体的には試料5mgを一定の昇温速度（10℃/min.）で加熱し、ベースラインと吸熱ピークの傾線との交点よりガラス転移点を求めた。

【0046】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明する。なお、「部」は重量部を、存在量は個数%を表す。

【0047】（実施例1）

100部

10部

4部

3部

口38からサイクロン40に送られ最終トナーが回収された。この最終トナーは更に風力分級機により5 μm 未満の不要な微細トナーを除去し体積平均粒径8.8 μm の製品トナーAを得た。

【0049】本トナーAをESCAにより表面分析した結果、樹脂微粒子の存在量が25%でかつ離型剤の表面存在量が38%となった。

【0050】本トナー100重量部に対して表面をオルガノポリシロキサンと3-アミノプロピルトリエトキシランで処理した疎水性シリカ微粒子を1.0部添加、混合し本発明に係わるトナーA'を製造した。

【0051】さらに、トナーA'を5重量部と銅-亜鉛系フェライトよりなる磁性粒子にフッ素樹脂を被覆した体積平均粒径80 μm のキャリア95重量部とを混合して2成分現像剤を調整した。

【0052】この現像剤を用いて、フッ素樹脂被覆熱ローラーを有するコニカ（株）製複写機U-Bix1520を改造、熱ローラーの線速度を130mm/秒、線圧力を0.80kg/cmとして、高温高湿下5000回コピーを繰り返したところ画像流れは発生せず、また定着性も良好でクリーニングロールの汚れも少なかった。

【0053】（実施例2）

100部

10部

2部

9

低分子量ポリプロピレン (Mn=2200)

樹脂微粒子を 7 部添加する事以外は実施例 1 と同様の製造装置を用い、ローター周速 105m/sec、入り口温度を 40℃、間隙 G を 1.0mm に設定し、ローター内での滞留時間を 70 秒とした結果、体積平均粒子径が 8.5 μ m のトナー B を製造した。本トナー B を ESCA により表面分析した結果、樹脂微粒子の表面存在量は 32% でかつ離型剤の表面存在量は 26% となった。

【0054】トナー B を実施例 1 と同様のシリカ微粒子を 1.1 部添加、混合しトナー B' とした。

【0055】さらに、トナー B' を 5 重量部と銅-亜鉛

結着樹脂；スチレンアクリル-結晶性ポリエステルグラフト樹脂

(軟化点 120℃)

着色剤；カーボンブラック

添加剤；アルキレンビス脂肪酸アミド

パラフィンワックス

体積平均粒子径が 0.08 μ m、ガラス転移点が 72℃ のスチレン-メタクリル酸-ブチルアクリレート樹脂微粒子を 5.5 部添加する事以外は実施例 1 と同様の製造方法を用い、体積平均粒子径が 8.0 μ m のトナー C を製造した。本トナー C を ESCA により表面分析した結果、樹脂微粒子の表面存在量は 29% でかつ離型剤の表面存在量は 36% となった

トナー C をアミノ変性シリコンオイルで表面処理した疎水性シリカ微粒子を 1.1 部添加、混合しトナー C' とした。

【0058】さらに、トナー C' を 5 重量部と銅-亜鉛

結着樹脂；スチレン-ブタジエン樹脂 (軟化点 124℃)

着色剤；カーボンブラック

添加剤；アルキレンビス脂肪酸アミド

カルナバワックス

実施例 2 と同様の樹脂微粒子を 10 部添加する事以外は実施例 2 と同様の製造方法を用い、体積平均粒子径が 9.0 μ m のトナー D を製造した。本トナー D を ESCA により表面分析した結果、樹脂微粒子の表面存在量は 34% でかつ離型剤の表面存在量は 33% となった。

【0061】トナー D を実施例 1 と同様のシリカ微粒子を 1.0 部添加、混合しトナー D' とした。

【0062】さらに、トナー D' を 5 重量部と銅-亜鉛系フェライトよりなる磁性粒子にフッ素樹脂を被覆した

結着樹脂；スチレン-アクリルアイオノマー樹脂 (軟化点 107℃)

着色剤；カーボンブラック

添加剤；アルキレンビス脂肪酸アミド

低分子量ポリプロピレン (Mn=3200)

実施例 3 と同様の樹脂微粒子を 4 部添加する事以外は実施例 3 と同様の製造方法を用い、体積平均粒子径が 8.4 μ m のトナー E を製造した。本トナー E を ESCA により表面分析した結果、樹脂微粒子の表面存在量は 22% でかつ離型剤の表面存在量は 22% となった。

【0065】トナー E を実施例 3 と同様のシリカ微粒子

10

4 部

系フェライトよりなる磁性粒子にフッ素樹脂を被覆した体積平均粒子径 80 μ m のキャリア 95 重量部とを混合して 2 成分現像剤を調整した。

【0056】この現像剤を用いて、フッ素樹脂被覆熱ローラーを有するコニカ (株) 製複写機 U-Bix 1520 を改造、熱ローラーの線速度を 130mm/秒、線圧力を 0.80kg/cm として、高温高湿下 5000 回コピーを繰り返したところ画像流れは発生せず、また定着性も良好でクリーニングロールの汚れも少なかった。

【0057】(実施例 3)

100 部

8 部

3 部

4 部

系フェライトよりなる磁性粒子にフッ素樹脂を被覆した体積平均粒子径 80 μ m のキャリア 95 重量部とを混合して 2 成分現像剤を調整した。

【0059】この現像剤を用いて、フッ素樹脂被覆熱ローラーを有するコニカ (株) 製複写機 U-Bix 1520 を改造、熱ローラーの線速度を 130mm/秒、線圧力を 0.80kg/cm として、高温高湿下 5000 回コピーを繰り返したところ画像流れは発生せず、また定着性も良好でクリーニングロールの汚れも少なかった。

【0060】(実施例 4)

100 部

10 部

5 部

3 部

体積平均粒子径 80 μ m のキャリア 95 重量部とを混合して 2 成分現像剤を調整した。

【0063】この現像剤を用いて、フッ素樹脂被覆熱ローラーを有するコニカ (株) 製複写機 U-Bix 1520 を改造、熱ローラーの線速度を 130mm/秒、線圧力を 0.80kg/cm として、高温高湿下 5000 回コピーを繰り返したところ定着性は良好でクリーニングロールの汚れも少なかった。

【0064】(実施例 5)

100 部

10 部

2 部

2 部

を 1.1 部添加、混合しトナー E' とした。

【0066】さらに、トナー E' を 5 重量部と銅-亜鉛系フェライトよりなる磁性粒子にフッ素樹脂を被覆した体積平均粒子径 80 μ m のキャリア 95 重量部とを混合して 2 成分現像剤を調整した。

【0067】この現像剤を用いて、フッ素樹脂被覆熱ロ

11

ーラーを有するコニカ（株）製複写機U-B i x 1520を改造、熱ローラーの線速度を130mm/秒、線圧力を0.80kg/cmとして、高温高湿下5000回コピーを繰り返したと

結着樹脂；ポリエステル樹脂（軟化点127℃）

着色剤；カーボンブラック

添加剤；アルキレンビス脂肪酸アミド

低分子量ポリプロピレン（Mn=2300）

樹脂微粒子を20部添加する事以外は実施例1と同様の製造装置を用い、体積平均粒子径が8.5 μ mのトナーFを製造した。本トナーFをESCAにより表面分析した結果、樹脂微粒子の表面存在量は43%でかつ離型剤の表面存在量は30%となった。

【0069】トナーFを実施例1と同様のシリカ微粒子を1.1部添加、混合しトナーF'とした。

【0070】さらに、トナーF'を5重量部と銅-亜鉛系フェライトよりなる磁性粒子にフッ素樹脂を被覆した体積平均粒径80 μ mのキャリア95重量部とを混合して2

結着樹脂；ポリエステル樹脂（軟化点130℃）

着色剤；カーボンブラック

添加剤；アルキレンビス脂肪酸アミド

パラフィンワックス

実施例1と同様の樹脂微粒子を6部添加する事以外は実施例1と同様の製造方法を用い、体積平均粒子径が8.8 μ mのトナーGを製造した。本トナーGをESCAにより表面分析した結果、樹脂微粒子の表面存在量は30%でかつ離型剤の表面存在量は44%となった。

【0073】トナーGを実施例1と同様のシリカ微粒子を1.0部添加、混合しトナーG'とした。

【0074】さらに、トナーG'を5重量部と銅-亜鉛系フェライトよりなる磁性粒子にフッ素樹脂を被覆した体積平均粒径80 μ mのキャリア95重量部とを混合して2

結着樹脂；スチレンアクリル-結晶性ポリエステルグラフト樹脂（軟化点112℃）

着色剤；カーボンブラック

添加剤；アルキレンビス脂肪酸アミド

低分子量ポリプロピレン（Mn=2300）

実施例1と同様の樹脂微粒子を2部添加する事以外は実施例1と同様の製造方法を用い、体積平均粒子径が8.3 μ mのトナーHを製造した。本トナーHをESCAにより表面分析した結果、樹脂微粒子の表面存在量は9%でかつ離型剤の表面存在量は25%となった。

【0077】トナーHを実施例3と同様のシリカ微粒子を1.1部添加、混合しトナーH'とした。

【0078】さらに、トナーH'を5重量部と銅-亜鉛系フェライトよりなる磁性粒子にフッ素樹脂を被覆した体積平均粒径80 μ mのキャリア95重量部とを混合して2

結着樹脂；スチレン-アクリルアイオノマー樹脂（軟化点105℃）

着色剤；カーボンブラック

添加剤；アルキレンビス脂肪酸アミド

実施例2と同様の樹脂微粒子を10部添加する事以外は実

12

ころ定着性は良好でクリーニングロールの汚れも少なかった。

【0068】（比較例1）

100部

10部

4部

3部

成分現像剤を調整した。

【0071】この現像剤を用いて、フッ素樹脂被覆熱ローラーを有するコニカ（株）製複写機U-B i x 1520を改造、熱ローラーの線速度を130mm/秒、線圧力を0.80kg/cmとして、高温高湿下5000回コピーを繰り返したところ、樹脂微粒子の固着不良による遊離微粒子により帯電不良が発生し画像ムラが発生した。またトナー表面上の樹脂微粒子が過剰なためにアンダーオフセットが発生しクリーニングローラーを著しく汚した。

【0072】（比較例2）

100部

8部

4部

6部

成分現像剤を調整した。

【0075】この現像剤を用いて、フッ素樹脂被覆熱ローラーを有するコニカ（株）製複写機U-B i x 1520を改造、熱ローラーの線速度を130mm/秒、線圧力を0.80kg/cmとして、高温高湿下5000回コピーを繰り返したところ、離型剤の現像スリーブへのフィルミングによる現像剤の搬送不良を引き起こし、画像濃度が低下するとともに離型剤の表面存在量が過剰なために帯電不良を起こし画像ムラが発生した。

【0076】（比較例3）

100部

10部

3部

3部

成分現像剤を調整した。

【0079】この現像剤を用いて、フッ素樹脂被覆熱ローラーを有するコニカ（株）製複写機U-B i x 1520を改造、熱ローラーの線速度を130mm/秒、線圧力を0.80kg/cmとして、高温高湿下5000回コピーを繰り返したところ、画像流れが発生した。一方、樹脂微粒子の表面存在量が極端に少ないためにトナーの流動性が低下するとともに帯電不良が発生し画像ムラがあり長期の使用に耐えない。

【0080】（比較例4）

100部

10部

2部

実施例2と同様の製造方法を用い、体積平均粒子径が9.0

13

μm のトナー1を製造した。本トナー1をESCAにより表面分析した結果、樹脂微粒子の表面存在量は34%でかつ離型剤の表面存在量は14%となった。

【0081】トナー1を実施例1と同様のシリカ微粒子を1.0部添加、混合し、トナー1'とした。

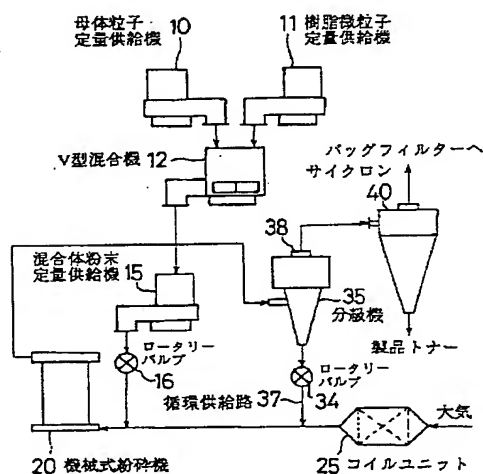
【0082】さらに、トナー1'を5重量部と銅-亜鉛系フェライトよりなる磁性粒子にフッ素樹脂を被覆した体積平均粒径 $80\mu\text{m}$ のキャリア95重量部とを混合して2成分現像剤を調整した。

【0083】この現像剤を用いて、フッ素樹脂被覆熱ローラーを有するコニカ(株)製複写機U-Bix1520を改造、熱ローラーの線速度を 130mm/秒 、線圧力を 0.80k g/cm として、高温高湿下コピーしたところ、離型剤の表面存在量が過小なためにファーストコピーからアンダーオフセットが発生し使用に耐えなかった。

【0084】

【発明の効果】以上説明したように、この発明のトナー

【図1】



14

粒子は、低温定着性、耐ブロッキング性、耐オフセット性、現像性、クリーニング性に優れていて高温、高湿下での画像流れの発生がなく、高速下で繰り返し像形成に使用したとき高耐久性であり、長期に亘り高性能の画像が安定して得られる等の効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図1】粉体の摩砕処理工程を示す工程図。

【図2】機械式粉砕機の断面図。

【符号の説明】

- 12 V型混合機
- 15 混合体粉末定量供給機
- 20 機械式粉砕機
- 21 ローター
- 22 ライナー
- 25 コイルユニット
- 35 分級機
- 40 サイクロン

【図2】

